

**COMPOSITION FOR FILLING APERTURE**

**Patent number:** JP2002047430  
**Publication date:** 2002-02-12  
**Inventor:** RUTTER EDWARD W JR; TREFONAS PETER III;  
PAVELCHEK EDWARD K  
**Applicant:** SHIPLEY CO LLC  
**Classification:**  
- **international:** C08L101/06; C08K5/103; C08K5/42; C08L61/08;  
C09D5/32; C09D161/08; C09D201/00; G03F7/11  
- **european:** H01L21/312; H01L21/768B2D  
**Application number:** JP20010125683 20010424  
**Priority number(s):** US20000556542 20000424

**Also published as:**

EP1150343 (A2)  
US6461717 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002047430**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition for filling apertures which can provide a substantially and locally flat, aperture surface, and is more excellent in efficiency for filling a gap and etching resistance than a known composition. **SOLUTION:** This composition comprises one or more crosslinkable polymers each having a weight-average molecular weight of about 8,000 or less and an Mw/Mn value of at least 1.5, one or more acid catalysts, one or more crosslinking agents, and one or more solvents, wherein the crosslinkable polymers contain each a monomer having at least one hydroxyl group as a polymerization unit, the hydroxyl group being of at least about 3 wt.% relatively to the crosslinkable polymers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-47430  
(P2002-47430A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	4 J 0 0 2
5/42		5/42	4 J 0 3 8
C 0 8 L 61/08		C 0 8 L 61/08	
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	
審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-125683 (P2001-125683)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(31) 優先権主張番号 09/556542

(32) 優先日 平成12年4月24日 (2000.4.24)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー  
Shipley Company, L.  
L. C.

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州  
マルボロ フォレスト・ストリート455

(72) 発明者 エドワード・ダブリュ・ラター, ジュニア  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02038,  
フランクリン, クーパー・ドライブ・10

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アパーチャ充填用組成物

(57) 【要約】

【課題】 アパーチャ充填用組成物を提供する。

【解決手段】 約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記組成物が開示される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記組成物。

【請求項2】 1以上の溶媒が170℃以上の沸点を有する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】  $M_w/M_n$ 値が少なくとも2.0である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】  $M_w/M_n$ 値が少なくとも2.5である、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの約5～約25重量%である請求項1記載の組成物。

【請求項6】 架橋可能なポリマーが約5000以下の重量平均分子量を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 架橋可能なポリマーが重合単位として1以上の芳香族化合物を含む請求項1記載の組成物。

【請求項8】 全重合単位の少なくとも約20重量%の芳香族化合物を含む請求項7記載の組成物。

【請求項9】 1以上の可塑剤をさらに含む請求項1記載の組成物。

【請求項10】 可塑剤が2塩基エステルである請求項9記載の組成物。

【請求項11】 1以上の可塑剤が、固形分の0.5～約100%の量で存在する請求項9記載の組成物。

【請求項12】 架橋可能なポリマーが芳香族アルデヒド縮合体であり、酸触媒がブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸であり、架橋剤がテトラブトキシグリコールウリルであり、さらに溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである請求項1記載の組成物。

【請求項13】 請求項1記載の組成物を、アパーチャを有する基体の表面に配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱する工程を含む、電子デバイスの製造において、アパーチャのボトムを保護する方法。

【請求項14】 アパーチャが請求項1の組成物を含む組成物を有するものである、前記アパーチャを有する基体。

【請求項15】 アパーチャが、約8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、並びに1以上の架橋剤を重合単位として含む架橋されたポリマーの1以上を含む組成物を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマ

ーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャを有する基体。

【請求項16】 約8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である前記組成物を、基体の表面上に配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱することにより、該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に平坦化された表面を提供する方法。

【請求項17】 少なくとも部分的に組成物を硬化する前に、該組成物をリフローするのに十分な温度で基体を加熱することをさらに含む、請求項16記載の方法。

【請求項18】 溶媒が170℃以上の沸点を有する請求項16記載の方法。

【請求項19】  $M_w/M_n$ 値が少なくとも2.0である請求項16記載の方法。

【請求項20】  $M_w/M_n$ 値が少なくとも2.5である請求項16記載の方法。

【請求項21】 ヒドロキシル基が、架橋可能なポリマーの約5～約25重量%である請求項16記載の方法。

【請求項22】 架橋可能なポリマーが約5000以下の重量平均分子量を有する請求項16記載の方法。

【請求項23】 架橋可能なポリマーがモノマー単位として1以上の芳香族化合物を含む請求項16記載の方法。

【請求項24】 全モノマー単位の少なくとも約20重量%の芳香族化合物を含む請求項23記載の方法。

【請求項25】 a) 2以上の第1のアパーチャを基体に提供し；b) 約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャ充填用組成物で、該2以上の第1のアパーチャを少なくとも部分的に充填し；c) 該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱し；d) 少なくとも部分的に充填された2以上の第1のアパーチャを連結する構造物をプラズマエッチングし；さらにe) 少なくとも部分的に硬化された組成物を、該2以上の第1のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法。

【請求項26】 アパーチャ充填用組成物の表面上に反射防止コーティングを配置する工程をさらに含む請求項

25記載の方法。

【請求項27】 アパーチャ充填用組成物と基体とのエッチング速度が実質的に適合されている請求項25記載の方法。

【請求項28】 層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱する工程を含み；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている、電子デバイスの製造においてアパーチャのボトムを保護する方法。

【請求項29】 1以上のアパーチャが、架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を有し、該架橋されたポリマーのプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度が実質的に適合されている、前記1以上のアパーチャを層内に有する基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、概して、電子デバイスの製造の分野に関する。特に、本発明は、電子デバイスの製造に使用される基体の平坦化に関し、とりわけ、アパーチャ(apertures)の充填に関する。プリント配線板または半導体をはじめとする電子デバイスの製造においては、フォトレジストまたは反射防止コーティングをはじめとする、多くの物質の層が基体に適用される。特定の場合には、適用される層が基体に追従することが望まれるが、他の場合には、適用される層が平坦であることが望まれる。特に、下層が実質的なトポグラフィー(topography)を有する集積回路構造物における上層のパターニングにおいて、困難が生じる場合がある。そのようなパターニングにおける困難性の1つは、実質的な影響を与えることができる垂直方向のイクスカッション(excursion)である。例えば、1または2ミクロンの垂直方向の変動が可能である。垂直方向のイクスカッションが利用可能な焦点深度を奪い取ることができるので、そのような垂直方向の変動は、光学パターンの焦点を合わせるのを困難にする。可能な焦点深度を潜在的に向上させるために、そのような状況では、フォトレジスト層を全て同じ高さに配置するか、または平坦化するのが有利である。

【0002】フォトレジストを基体上に同じ高さに配置する方法の1つは、米国特許第4557797号(Fuller et al.)に開示されており、該方法は、ポリ(メチルメタアクリレート)(PMMA)の比較的厚い下層を有する多層構造物を使用して、平坦な表面、反射防止コーティングである薄い中間層、およびフォトレジスト物質である薄い上層を提供する。しかし、この系は、結果として、除去されなければならない厚いポリマー層を形成する。そのような層は典型的には、化学機械研磨(CMP)、エッチングおよびウエットケミカル法をはじめとする様々な方法によって除去される。そのような除去プロセスによる追加の時間およびコストのために、ポリマー層は、その後の除去を助けるため、できるだけ薄いことが望まれる。特定の反射防止コーティングは、それ自体で、フォトレジストの効果的な使用を十分に可能にするように、基体の表面を平坦化することができる。例えば、Adams et al., Planarizing AR for DUV Lithography, Microlithography 1999: Advances in Resist Technology and Processing XVI, Proceedings of SPIE vol. 3678, part 2, pp849-856, 1999参照。しかし、そのような反射防止コーティングは、バイアおよびトレンチをはじめとするアパーチャを完全に充填することは開示されておらず、また、比較的低い耐エッチング性、および中程度から低いギャップ充填能を有する。耐エッチング性は、バイアのボトムが、トレンチのエッチングの間に保護されることを必要とする、デュアルダマシン(dual damascene)プロセスにおいて重要である。現在の反射防止コーティングは、小さな構造物、特にサブクォーターミクロンサイズの構造物のボトムを完全に充填するのに十分なギャップ充填能を有さず、またそのようなエッチングプロセスに対して、トレンチをエッチングする間にバイアのボトムを保護するだけの十分な耐性を有しない。

【0003】米国特許第5976703号(Nakata et al.)は、プリント配線板基体のための平坦化層を開示する。そのような平坦化層は、ポリシルフェニレンシロキサン(polysilphenylenesiloxane)、またはポリシルフェニレンシロキサンのオルガノシロキサン(organosiloxane)とのコポリマーを使用する。これらのポリマーは、10~数百 $\mu\text{m}$ の範囲のジオメトリーを有する構造物を平坦化できる。そのようなポリマーは半導体製造における使用について開示されておらず、さらに、その性能においては、デュアルダマシン製造プロセスにおけるような、その後の加工工程に耐えるように限定される。よって、平坦化された表面、および後の加工工程の間に構造物(features)のボトムを保護するのに充

分な耐エッチング性を有するアパーチャ充填物質を提供する必要性が継続して存在している。

【0004】驚くべきことに、本発明は、より少量のオーバーコーティングを用いた、表面の実質的な局所的な平坦化を提供し、公知の組成物よりも優れたギャップ充填能および優れた耐エッチング性を有することが見出された。また、驚くべきことに、本発明は、後の加工工程の間での、構造物、特に小さなアパーチャのボトムを保護を提供することが見出された。よって、本発明は、デュアルダマシンプロセスを用いた半導体の製造において特に有用である。第1の態様においては、本発明は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能な(cross-linkable)ポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーが、重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシ基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシ基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である組成物を提供する。

【0005】第2の態様においては、本発明は、アパーチャが前記組成物を含む組成物を有するものである、前記アパーチャを有する基体を提供する。第3の態様においては、本発明は、アパーチャを有する基体の表面上に前記組成物を配置し；さらに少なくとも部分的に該組成物を硬化させるのに十分な温度で基体を加熱する工程を含む、電子デバイスの製造における、アパーチャのボトムを保護する方法を提供する。第4の態様においては、本発明は、アパーチャを有する基体であって、該アパーチャが、重合単位として、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、並びに1以上の架橋剤を含む、架橋されたポリマーの1以上を含む組成物を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシ基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシ基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャを有する基体を提供する。

【0006】第5の態様においては、本発明は、基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、並びに1以上の溶媒を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシ基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシ基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で、該基体を加熱することにより、該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に平坦化された表面を提供する方法を提供する。第6の態様においては、本発明は：a) 2以上の第1のアパーチャを基体に提供し；b) 該2以上の第1のアパーチャ

をアパーチャ充填用組成物で少なくとも部分的に充填し、該アパーチャ充填用組成物は約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシ基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシ基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり；c) 該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱し；d) 少なくとも部分的に充填された第1のアパーチャの2以上を連結する構造物をプラズマエッチングし；さらにe) 少なくとも部分的に硬化された組成物を、該2以上の第1のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法を提供する。

【0007】第7の態様においては、本発明は、層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシ基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシ基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を配置し；さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で該基体を加熱する工程を含む；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度とアパーチャ含有層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている、電子デバイスの製造における、アパーチャのボトムを保護する方法を提供する。第8の態様においては、本発明は、層内にアパーチャを1以上有する基体であって、該1以上のアパーチャが架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を有し、該架橋されたポリマーのプラズマエッチング速度とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合されている前記基体を提供する。

【0008】本明細書を通じて使用されるものとして、他に特に示されない限りは、次の略語は次の意味を有する：℃=摂氏温度；g=グラム；cm=センチメートル；nm=ナノメートル；Å=オングストローム；%wt=重量パーセント；L=リットル；mL=ミリリットル；およびrpm=1分間あたりの回転数。用語「ポリマー」とは、ダイマー、トリマー、テトラマー、オリゴマー、ホモポリマー、コポリマー等を意味する。用語「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよびメタアクリルの両方を含み、さらに用語「(メタ)アクリレート」

とは、アクリレートおよびメタアクリレートの両方を含む。同様に、用語「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよびメタアクリルアミドの両方をいう。

「アルキル」は直鎖、分岐鎖および環式アルキル基を含む。「クロスリンカー」および「架橋剤」は、本明細書において交換可能に使用される。用語「モノマー」とは、重合されることができる、エチレン性またはアセチレン性不飽和化合物をいう。「アパーチャ」とは、パイア、トレンチおよびこれらの組み合わせをいう。「構造物」とは、種々のジオメトリーをいい、アパーチャを含む。特に他に示されていない限りは、全ての量は重量パーセントであり、全ての比率は重量比である。全ての数値範囲は境界値を含み、組み合わせ可能である。

【0009】本発明は、実質的に局所的に平坦な表面を有する基体を提供することに関する。本発明は、後のエッチング工程から保護されるアパーチャを有する基体を提供することにも関する。構造物を有する基体のために、本発明は、全ての構造物の上に実質的に平坦な表面を提供し、さらに実質的に充填されたアパーチャを提供する。本発明は、半導体の製造におけるデュアルダマシンプロセスにおいて、パイアをはじめとするアパーチャを充填するのに特に適する。平坦化用組成物、およびアパーチャ充填用組成物、特にパイア充填用組成物として有用な本発明の組成物は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、1以上の酸触媒、1以上の架橋剤、および1以上の溶媒を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基は、架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である。架橋可能なポリマーは、約5000以下の重量平均分子量を有することが好ましく、より好ましくは約3000以下である。また、架橋可能なポリマーは少なくとも約300の重量平均分子量を有することが好ましく、好ましくは少なくとも約400であり、より好ましくは少なくとも約500である。よって、特に有用な重量平均分子量の範囲は約300～約5000である。

【0010】本発明の架橋可能なポリマーは低分子量で、広い分子量分布を有する。本発明の分子量分布は、ポリマーの分散度、すなわち、重量平均分子量の数平均分子量に対する比率( $M_w/M_n$ )によって特徴づけられ、本発明のポリマーは典型的には、少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値、すなわち分散度を有し、好ましくは少なくとも1.8、より好ましくは少なくとも2.0、さらにより好ましくは少なくとも2.5、さらにより好ましくは少なくとも3.0、最も好ましくは少なくとも3.5である。そのような架橋可能なポリマーの典型的な分散度は1.5～4の範囲であり、好ましくは1.8～4、より好ましくは2～4である。本発明のポリマーは重合単位として、1以上のヒドロキシル基を有するモノ

マーを含む。そのようなモノマーは脂肪族または芳香族であることができ、他の官能基を含むことができる。そのようなヒドロキシル基を有するモノマーは、1、2、3、4またはそれ以上のヒドロキシル基を有することができるものと理解される。ヒドロキシル基は架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約8重量%で含まれる。特に有用な架橋可能なポリマーは、約3～約25重量%のヒドロキシル基を有するものである。

【0011】好適な架橋可能なポリマーとしては、芳香族-アルデヒド縮合体、および重合単位として1以上のヒドロキシル基を有するモノマーを含む任意のポリマーが挙げられるがこれに限定されるものではない。本発明において有用な芳香族-アルデヒド縮合体としては、フェノールノボラック樹脂が挙げられるがこれに限定されるものではない。そのようなノボラック樹脂は、典型的には、フェノールのアルデヒドとの縮合によって調製され、さらに該ノボラック樹脂は公知であり、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 15巻, 176～208ページ, 1968を含む多くの刊行物に開示されており、該刊行物におけるそのような樹脂を教示する記載は本明細書の一部として参照される。フェノールはそれ自体が、そのようなフェノール樹脂の形成のために一般的に使用されるフェノールであるが、例えば、特に限定されるものではないが、レゾルシノール；没食子酸；ナフトール、クレゾール、キシレノールおよびp-tert-butylフェノールをはじめとするアルキル置換フェノール；並びにp-フェニルフェノールおよび4,4'-イソプロピリデンジフェノールをはじめとするビスフェノールのような、他のヒドロキシ置換芳香族化合物は同様に好適である。好ましいフェノールとしてはクレゾールが挙げられ、より好ましくは、m-クレゾール、m-およびp-クレゾールの混合物、2,5-キシレノール、並びにこれらの混合物が挙げられる。ヒドロキシ置換芳香族化合物の混合物は、本発明において有利に使用されることができる。

【0012】使用されるアルデヒドは、典型的にはホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド、例えば、これらに限定されるものではないが、アセトアルデヒド、フルフルアルデヒド(furfuraldehyde)および芳香族アルデヒドが使用されることができる。好ましい芳香族アルデヒドは、ヒドロキシル基がカルボニル基に対してオルト位置にあるものである。最も好ましい芳香族アルデヒドはサリチルアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびこれらの混合物である。本発明の目的に好適な他の芳香族アルデヒドとしては、2-クロロベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-ニトロベンズアルデヒドなどが挙げられる。ア

ルデヒドの混合物が本発明において有利に使用されることが出来る。芳香族アルデヒドがホルムアルデヒド、またはパラホルムアルデヒドをはじめとするホルムアルデヒド先駆物質と混合される場合には、好ましくは、芳香族アルデヒドはホルムアルデヒドのモル数を超えて存在するものであり、より好ましくは、アルデヒド混合物の少なくとも約90重量%で存在するものである。

【0013】典型的には、フェノールノボラック樹脂は、フェノール、すなわち、ヒドロキシ置換芳香族化合物をアルデヒドと、酸の存在下で縮合することにより形成される。アルデヒドのモル濃度は、フェノールのモル濃度よりもわずかに少なくすることが出来るが、架橋された樹脂を形成させずに、フェノールの当量またはわずかに過剰な量で存在することも出来る。この点で、フェノールのアルデヒドに対する比率は約1.1対1.0から1.0対1.1の間で変化することが出来る。米国特許第5939511号(Zampini et al.)参照。概して、本発明において架橋可能なポリマーとして有用な、そのような芳香族-アルデヒド縮合体の分散度は少なくとも約2.5であり、好ましくは少なくとも約3.0であり、より好ましくは少なくとも約3.5である。

【0014】任意の、ヒドロキシル基を有するエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物が、本発明におけるヒドロキシル基を有するモノマーとして有用である。そのようなヒドロキシル基を有するモノマーは脂肪族または芳香族であることが出来る。好適なヒドロキシル基を有するモノマーとしては、フェノール、クレゾール、レゾルシノール、ピロガロール、メチロールフェノール、メチロールクレゾール、メチロールレゾルシノール、メチロールピロガロール、ヒドロキシエチルフェノール、ヒドロキシプロピルフェノール、ヒドロキシエチルクレゾール、ビニルフェノール、ビニルクレゾール、ビニルメトキシフェノール、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、ジ-エチレングリコール(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシエチル)イタコネート、ビス(ヒドロキシエチル)シトラコネート、ビス(ヒドロキシエチル)フマレート、ヒドロキシエチルイタコネート、アリルフェノール、アリルメトキシフェノール、アリルアルコール、ビニルアルコールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のヒドロキシル基を有するモノマーとの組み合わせに有用な、好適なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、アルキル(メタ)アクリレート、アルケニル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、ビニル芳香族モノマー、窒素含有化合物およびこれらのチオ-アナログ、置換エチレ

ンモノマーなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0015】典型的には、本発明において有用なアルキル(メタ)アクリレートは、 $(C_1 - C_{24})$ アルキル(メタ)アクリレートである。好適なアルキル(メタ)アクリレートとしては、「ローカット(low cut)」アルキル(メタ)アクリレート、「ミッドカット(mid cut)」アルキル(メタ)アクリレートおよび「ハイカット(high cut)」アルキル(メタ)アクリレートが挙げられるがこれらに限定されるものではない。「ローカット」アルキル(メタ)アクリレートは、典型的には、アルキル基が1~6個の炭素原子を有するものである。好適なローカットアルキル(メタ)アクリレートとしては、メチルメタアクリレート(MMA)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート(BMA)、ブチルアクリレート(BA)、イソブチルメタアクリレート(IBMA)、ヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0016】「ミッドカット」アルキル(メタ)アクリレートは、典型的には、アルキル基が7~15個の炭素原子を有するものである。好適なミッドカットアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、2-エチルヘキシルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、デシルメタアクリレート、イソデシルメタアクリレート(IDMA、分岐 $(C_{10})$ アルキル異性体混合物をベースとする)、ウンデシルメタアクリレート、ドデシルメタアクリレート(ラウリルメタアクリレートとしても知られる)、トリデシルメタアクリレート、テトラデシルメタアクリレート(ミリスチルメタアクリレートとしても知られる)、ペンタデシルメタアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。特に有用な混合物としては、ドデシル-ペンタデシルメタアクリレート(DPMA)、直鎖および分岐鎖のドデシル、トリデシル、テトラデシルおよびペンタデシルメタアクリレートの混合物；およびラウリル-ミリスチルメタアクリレート(LMA)が挙げられる。

【0017】「ハイカット」アルキル(メタ)アクリレートは、典型的には、アルキル基が16~24個の炭素原子を有するものである。好適なハイカットアルキル(メタ)アクリレートとしては、ヘキサデシルメタアクリレート、ヘプタデシルメタアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、ノナデシルメタアクリレート、コシルメタアクリレート、エイコシルメタアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ハイカットアルキル(メタ)アクリレートの特に有用な混合物としては、ヘキサデシル、オク



タデシル、コシルおよびエイコシルメタアクリレートの混合物であるセチルーエイコシルメタアクリレート (CEMA) ; 並びにヘキサデシルおよびオクタデシルメタアクリレートの混合物であるセチルーステアシルメタアクリレート (SMA) が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0018】上述のミッドカットおよびハイカットアルキル (メタ) アクリレートモノマーは、概して、試薬グレードの長鎖脂肪族アルコールを用いた標準的なエステル化方法によって調製され、これら商業的に入手可能なアルコールは、アルキル基が炭素原子を10~15個または16~20個有する、様々な鎖長のアルコールの混合物である。これらのアルコールの例としては、Vista Chemical companyからの、様々なチーグラー触媒化 (Ziegler catalyzed) ALFOLアルコール、すなわち、ALFOL1618およびALFOL1620、Shell Chemical Companyからの様々なチーグラー触媒化NEODOLアルコール、すなわち、NEODOL25L、並びにProctor & Gamble's社のTA-1618およびCO-1270のような天然物由来のアルコールが挙げられる。よって、本発明の目的のためには、アルキル (メタ) アクリレートは、命名された個々のアルキル (メタ) アクリレート製品を含むだけでなく、命名された特定のアルキル (メタ) アクリレートを主として含む、アルキル (メタ) アクリレートの混合物も含むものと意図される。

【0019】本発明において有用なアルキル (メタ) アクリレートモノマーは、単独のモノマーであるか、またはアルキル部分の炭素原子の数が異なっている混合物であることができる。また、本発明において有用な、(メタ) アクリルアミドおよびアルキル (メタ) アクリレートモノマーは任意に置換されることができる。好適な任意の置換 (メタ) アクリルアミドおよびアルキル (メタ) アクリレートモノマーとしては、ヒドロキシ ( $C_2 - C_6$ ) アルキル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノ ( $C_2 - C_6$ ) -アルキル (メタ) アクリレート、ジアルキルアミノ ( $C_2 - C_6$ ) アルキル (メタ) アクリルアミドが挙げられるがこれらに限定されるものではない。特に有用な置換アルキル (メタ) アクリレートモノマーは、アルキル基に1以上のヒドロキシル基を有するものであり、特に、ヒドロキシル基がアルキル基において $\beta$ -位 (2-位) にあるものである。置換アルキル基が分岐鎖または直鎖の ( $C_2 - C_6$ ) アルキルであるヒドロキシアシル (メタ) アクリレートモノマーが好ましい。好適なヒドロキシアシル (メタ) アクリレートモノマーとしては、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート (HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチルメタアクリレ-

ト、2-ヒドロキシ- $\alpha$ -プロピルアクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好適なヒドロキシアシル (メタ) アクリレートモノマーはHEMA、1-メチル-2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、およびこれらの混合物である。後者の2つのモノマーの混合物は、一般に、「ヒドロキシプロピルメタアクリレート」または「HPMA」と呼ばれる。

【0020】本発明において有用な、他の置換 (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリルアミドモノマーは、アルキル基がジアルキルアミノ基またはジアルキルアミノアルキル基を有するものである。そのような置換 (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリルアミドの例としては、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルメタアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチルメタアクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル) アクリルアミド、N-(1, 3-ジフェニル-1-エチル-3-オキソブチル) アクリルアミド、N-(1-メチル-1-フェニル-3-オキソブチル) メタアクリルアミド、および2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、アミノエチルエチレンウレアのN-メタアクリルアミド、N-メタアクリルオキシエチルモルホリン、ジメチルアミノプロピルアミンのN-マレイミド、並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】本発明において有用な、他の置換 (メタ) アクリレートモノマーとしては、 $\gamma$ -プロピトリ ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、 $\gamma$ -プロピトリ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルシリル (メタ) アクリレート、 $\gamma$ -プロピルジ ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルシリル (メタ) アクリレート、 $\gamma$ -プロピルジ ( $C_1 - C_6$ ) アルキル ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、ビニルトリ ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシシリル (メタ) アクリレート、ビニルジ ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルシリル (メタ) アクリレート、ビニル ( $C_1 - C_6$ ) アルコキシジ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルシリル (メタ) アクリレート、ビニルトリ ( $C_1 - C_6$ ) アルキルシリル (メタ) アクリレート、およびこれらの混合物をはじめとするケイ素含有モノマーが挙げられる。本発明における不飽和モノマーとして有用なビニル芳香族モノマーとしては、スチレン (STY)、 $\alpha$ -メチルスチレ-



ン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ビニル芳香族モノマーとしては、上記モノマーに対応する置換体も含まれ、例えば、フッ素、塩素、または臭素のようなハロゲン基の1以上を含むハロゲン化誘導体；および、ニトロ、シアノ、 $(C_1-C_{10})$  アルコキシ、ハロ  $(C_1-C_{10})$  アルキル、カルボ  $(C_1-C_{10})$  アルコキシ、カルボキシ、アミノ、 $(C_1-C_{10})$  アルキルアミノ誘導体などが挙げられる。

【0022】本発明における不飽和モノマーとして有用な窒素含有化合物およびそのチオ-アナログとしては、2-ビニルピリジンまたは4-ビニルピリジンをはじめとするビニルピリジン；2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、および2-メチル-3-エチル-5-ビニルピリジンをはじめとする低級アルキル  $(C_1-C_8)$  置換N-ビニルピリジン；メチル置換キノリンおよびイソキノリン；N-ビニルカプロラクタム；N-ビニルブチロラクタム；N-ビニルピロリドン；ビニルイミダゾール；N-ビニルカルバゾール；N-ビニルスクシンイミド；(メタ) アクリロニトリル；o-, m-, またはp-アミノスチレン；マレイミド；N-ビニルオキサゾリドン；N, N-ジメチルアミノエチル-ビニルエーテル；エチル-2-シアノアクリレート；ビニルアセトニトリル；N-ビニルフタルイミド；N-ビニルチオ-ピロリドン、3-メチル-1-ビニル-ピロリドン、4-メチル-1-ビニル-ピロリドン、5-メチル-1-ビニル-ピロリドン、3-エチル-1-ビニル-ピロリドン、3-ブチル-1-ビニル-ピロリドン、3,3-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、4,5-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、5,5-ジメチル-1-ビニル-ピロリドン、3,3,5-トリメチル-1-ビニル-ピロリドン、4-エチル-1-ビニル-ピロリドン、5-メチル-5-エチル-1-ビニル-ピロリドン、および3,4,5-トリメチル-1-ビニル-ピロリドンをはじめとするN-ビニル-ピロリドン；ビニルピロール；ビニルアニリン；およびビニルピペリジンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明における不飽和モノマーとして有用な置換エチレンモノマーとしては、アリルモノマー、ビニルアセテート、ビニルホルムアミド、ビニルクロライド、ビニルフルオライド、ビニルブロマイド、ビニルデンクロライド、ビニルデンフルオライド、およびビニルデンブロマイドが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0023】本発明の架橋可能なポリマーは、重合単位として、芳香族化合物の1以上を少なくとも約3重量%含むことが望ましく、好ましくは少なくとも約5重量%

であり、より好ましくは少なくとも約10重量%である。特に有用な架橋可能なポリマーは、重合単位の総量の少なくとも約20重量%の量でそれらを含む。架橋可能なポリマーが芳香族-アルデヒド縮合体の1以上を含むことがより好ましい。特に有用な架橋可能なポリマーは、芳香族-アルデヒド縮合体の1以上、および(メタ)アクリレートポリマーをはじめとする他のポリマーの1以上を含み、該芳香族-アルデヒド縮合体の $M_w/M_n$  値は少なくとも2.5であり、好ましくは少なくとも3.0であるようなポリマーである。本発明の架橋可能なポリマーがシルフェニレン基を実質的に有しないのがさらに好ましく、シルフェニレン基を全く有しないのがより好ましい。架橋可能なポリマーは、典型的には、本発明の組成物中に、固形分の約60~約85%の量で存在し、好ましくは固形分の約70~約85%である。

【0024】本発明において有用な架橋剤は、酸で触媒されて、架橋可能なポリマーと架橋する任意のものである。好適な架橋剤としては、ジ-、トリ-、テトラ-、またはそれ以上の多官能性エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。本発明において有用な架橋剤の例としては、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレンおよびジビニルキシレン；およびエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリビニルシクロヘキサン、アリルメタアクリレート (ALMA)、エチレングリコールジメタアクリレート (EGDMA)、ジエチレングリコールジメタアクリレート (DEGDMA)、プロピレングリコールジメタアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート (TMPTMA)、ジビニルベンゼン (DVB)、グリシジルメタアクリレート、2,2-ジメチルプロパン1,3-ジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタアクリレート、ポリエチレングリコール600ジメタアクリレート、ポリ(ブタンジオール)ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート、グリセリルプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ

アクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジビニルシラン、トリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルシラン、メチルトリビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、ジビニルフェニルシラン、トリビニルフェニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、テトラビニルシラン、ジメチルビニルジシロキサン、ポリ(メチルビニルシロキサン)、ポリ(ビニルヒドロシロキサン)、ポリ(フェニルビニルシロキサン)、テトラ(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)アルコキシグリコールウリル(例えば、テトラメトキシグリコールウリルおよびテトラブトキシグリコールウリル)、並びにこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の架橋剤は、典型的には、固形分の約5〜約25%の量で使用され、好ましくは固形分の約10〜約22%である。

【0025】本発明において有用な酸触媒としては、遊離酸および酸発生剤が挙げられる。本発明の組成物と適合性であり、さらにポリマーと架橋剤の架橋を触媒するような、任意の遊離酸が本発明における使用に適する。遊離酸の例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロピルスルホン酸、フェニルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、およびトリフルオロメチルスルホン酸をはじめとするスルホン酸が挙げられるがこれらに限定されるものではない。酸発生剤としては、熱酸発生剤(TAG)、光酸発生剤(PAG)およびこれらの混合物が挙げられる。任意の熱酸発生剤および任意の光酸発生剤が本発明において有用である。熱酸発生剤は、熱処理時に酸を遊離するような任意の化合物である。好適な熱酸発生剤としては、2, 4, 4, 6-テトラブプロモシクロヘキサジエンオン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他の、有機スルホン酸のアルキルエステルおよびスルホン酸のアミン塩が挙げられるがこれらに限定されるものではない。活性化の際にスルホン酸を発生する化合物が一般的に好適である。光酸発生剤は光分解の際に酸を遊離する化合物である。好適な光酸発生剤としては、オニウム塩; 1, 1-ビス(p-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタンをはじめとするハロゲン化非イオン性光酸発生剤; およびフォトレジスト組成物における使用のために本明細書中で開示される他の光酸発生剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0026】酸触媒は典型的には、本発明の組成物中に、固形分の約0.1〜約8%の量で存在し、好ましくは、固形分の約0.5〜約5%である。本発明においては、酸触媒の混合物が使用されるのが好ましい。好適な組み合わせとしては、遊離酸と光酸発生剤の組み合わせ、および遊離酸と熱酸発生剤との組み合わせが挙げられる。そのような酸触媒は一般的に知られているか、ま

たは商業的に入手可能であり、さらに精製することなく使用されることができる。本発明の組成物は1以上の溶媒を含む。配合物に適合性である任意の溶媒が好適である。低い粘度の溶媒が好ましい。好適な溶媒としては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、エチルラクテート; または2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルをはじめとするグリコールエーテルの1以上; メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールをはじめとするエーテルとヒドロキシル基の両方を有する溶媒; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび他の2塩基エステルをはじめとするエステル; プロピレンカーボネート並びにガンマ-ブチロラクトンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明において有用な、特に好適な溶媒は比較的高沸点、すなわち、少なくとも約170°C、好ましくは少なくとも約190°Cの沸点を有するような溶媒である。溶媒の混合物が、本発明において有利に使用されることができる。よって、本発明の溶媒は1以上の他の溶媒と混合されることができる。そのような他の溶媒は高沸点または低沸点のいずれであっても良い。

【0027】本発明の組成物は任意に、1以上の他の成分、これらに限定されるものではないが、例えば、可塑剤、界面活性剤、レベリング剤、染料、顔料、発色団等を含むことができる。可塑剤は本発明の組成物に添加され、組成物の特定の特性を改良することができる。好適な可塑剤としては、ジメチルアジペートおよびジメチルスクシネートをはじめとする2塩基エステルが挙げられるがこれらに限定されるものではない。可塑剤の混合物が本発明において使用されることができる。典型的には、可塑剤は、固形分の約0.5〜約10%の量で使用され、好ましくは、固形分の約1〜約5%である。1以上の可塑剤が本発明の組成物において使用されるのが好ましい。固形分の約50まで〜約100%までのような、より多量の可塑剤が本発明において有利に使用されることができることが当業者に認識される。

【0028】本発明において有利なレベリング剤としては、Union Carbideからの商品名Silwet 7604として入手可能なものをはじめとする表面レベリング剤、または3M Companyから入手可能な界面活性剤FC430が挙げられる。そのようなレベリング剤の選択および量は当業者の能力の範囲内の事項である。本発明の組成物は、反射防止コーティングとして機能することもできる。例えば、架橋可能なポリマーおよび/または架橋剤が芳香族基を含む場合には、そのような組成物は、193nmの放射線のための反射防

止組成物として使用されることができる。別の態様においては、染料または発色団が、例えば、共重合または混合することによって、本発明の組成物に添加されることができ、他の波長の放射線において有用な反射防止組成物を提供することができる。

【0029】溶媒中の乾燥成分、すなわち、架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、および架橋剤の1以上の濃度は、適用方法のような種々の要因に応じて変化する。一般的には、本発明の組成物の固形分含量は、組成物の総重量の約0.5〜25重量%であり、好ましくは、組成物の総重量の約2〜20重量%の範囲で変化する。本発明の組成物は、成分を任意の順序で混合することにより調製される。特に、好適な本発明の組成物としては、架橋可能なポリマーが芳香族−アルデヒド縮合体であり、酸触媒がブロックされた(blocked)ドデシルベンゼンスルホン酸であり、架橋剤がテトラメトキシグリコールウリルまたはテトラブトキシグリコールウリル、好ましくはテトラブトキシグリコールウリルであり、さらに溶媒がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである組成物が挙げられる。

【0030】本発明の組成物は、電子デバイスをはじめとする基体の表面を実質的に平坦化するのに有用である。特に有用な基体としては、プリント配線板、導電体、および半導体の製造において使用されるウエハーのような半導体デバイスが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の組成物は基体に適用され、スピンコーティングをはじめとする任意の種々の手段によって、平坦化されることができる。基体に適用される場合に、本発明の組成物は基体の表面上に堆積されたコーティングまたは層を提供する。組成物がスピンコーティングによって半導体ウエハーのようなものに適用される場合には、得られる膜の厚さが、例えば、約200Å未満〜約1.5μmとなるように制御されることができる。本発明は、分子量が8000以下であって、 $M_w/M_n$  値が少なくとも1.5である架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上および溶媒の1以上を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーがモノマー単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である前記組成物を、基体の表面上に堆積させ、さらに該組成物を少なくとも部分的に硬化するのに十分な温度で、該基体を加熱することにより該組成物を少なくとも部分的に硬化する工程を含む、実質的に局所的に平坦化された表面を基体上に提供する方法を提供する。

【0031】図1は、基体16上に堆積された、アパーチャを有する層10におけるバイア12の断面図であり、該バイアは本発明の組成物14によって完全に充填されており、該組成物14はアパーチャを有する層10をオーバーコートし、実質的に平坦化された表面を形成

する。実質的に平坦化された基体とは、実質的に充填されたアパーチャを有する基体をいう。「実質的に充填された」アパーチャは、約2〜約100のアパーチャ充填比率(aperture fill ratio; AFR)を有する。AFRは、2より大きいアスペクト比を有し、好ましくは0.5μm以下のサイズを有するアパーチャのために、式A/Bによって定義され、式中、Aはアパーチャ内でのアパーチャ充填用組成物の高さであり、Bはアパーチャを有する層の表面上のアパーチャ充填用組成物のフィルムまたは層の厚さである。この関係はさらに図2に示され、図2は、基体16の上に配置されたアパーチャを有する層10におけるバイア12の断面図であり、該バイアは本発明の組成物14によって実質的に充填されている。上述のAFRは、図1に示されるような完全に充填されたアパーチャ、または図2に示されるような部分的に充填されたアパーチャについて決定されることができる。

【0032】典型的には、本発明の組成物は、約75℃〜約250℃、好ましくは約90℃〜約225℃の温度で加熱されることにより、少なくとも部分的に硬化される。「少なくとも部分的に硬化される」とは、アパーチャ充填用組成物が少なくとも約10%架橋していることを言う。アパーチャ充填用組成物は実質的に架橋されるのが好ましく、完全に架橋されるのがより好ましい。本発明の組成物は、該組成物で被覆された基体を1ステップまたは2ステップベークにかけることによって硬化されることができる。1ステップベークは、本発明の組成物を少なくとも部分的に、好ましくは実質的に架橋するのに十分な温度および時間で、該組成物を加熱する。別法では、2ステップベークが使用されることができ、該2ステップベークでは、本発明の組成物を硬化するには充分ではないが、該組成物をリフローさせ平坦化を向上させることができるような第1の温度で該組成物を加熱し、続いて、該組成物を少なくとも部分的に、好ましくは実質的に架橋するのに十分な第2の温度および時間で加熱する。2ステップベークが使用される場合には、本発明の組成物を含む基体は、AFRが少なくとも10%、好ましくは少なくとも15%、より好ましくは少なくとも25%増加するような温度および時間で加熱される。

【0033】よって、本発明は、重量平均分子量が8000以下であって、 $M_w/M_n$  値が少なくとも1.5である架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上および溶媒の1以上を含む組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である前記組成物を、基体上に堆積させ、該組成物をリフローさせるのに十分な第1の温度で該基体を加熱し、次いで、該組成物を硬化するのに十分な第

2の温度で該基体を加熱する工程を含む、基体上での実質的に局所的に平坦化された表面も提供する。基体は、1以上のアパーチャを有することが好ましい。

【0034】そのようなプロセスは、架橋されたポリマーフィルム、コーティングまたは層を有する、実質的に平坦化された表面を有する基体を生じさせ、該フィルムは重合単位として、架橋可能なポリマーの1以上および架橋剤の1以上を含み、該架橋可能なポリマーは8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有し、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを有し、さらに該ヒドロキシル基は、該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である。本発明は、実質的に局所的に平坦化された表面を提供するのと同時に、半導体製造でのデュアルダマシンプロセスにおいて、パイアを保護するのに特に有用である。よって、本発明は、アパーチャを有する基体であって、該アパーチャが架橋されたポリマーを含む組成物を含み、該架橋されたポリマーが重合単位として架橋可能なポリマーの1以上および架橋剤の1以上を含み、該架橋可能なポリマーが8000以下の重量平均分子量、および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有し、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であるような、前記アパーチャを有する基体を提供する。

【0035】デュアルダマシンプロセスにおいては、まず、パイアをはじめとするアパーチャが誘電体層をはじめとする基体に形成され、任意に反射防止コーティングが適用され、次いで、フォトリソスト層が適用され、トレんチがパターン付けされ、レジストが露光され、現像され、さらにトレんチがエッチングされる。そのようなプロセスにおいては、アパーチャのボトムは、保護されなければ損傷を受ける場合がある。本発明は、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する、架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上、および溶媒の1以上を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーが重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを有し、さらに該ヒドロキシル基が該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%である、前記アパーチャ充填用組成物を基体の表面上に堆積させ、さらに該基体を、該組成物を硬化するのに充分な温度に加熱する工程を含む、電子デバイスの製造においてアパーチャのボトムを保護する方法を提供する。

【0036】デュアルダマシンプロセスは半導体デバイスの製造において重要である。よって、本発明は、a) 基体に2以上の第1のアパーチャを提供し；b) 少なくとも部分的に該第1のアパーチャの1以上を、アパーチャ充填用組成物で充填し、該組成物は、約8000以下

の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上、および溶媒の1以上を含み、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、さらに該ヒドロキシル基が架橋可能なポリマーの約3重量%である、前記アパーチャ充填用組成物であり；c) 該基体を加熱して、少なくとも部分的に該組成物を硬化させ；d) 少なくとも部分的に充填された第1のアパーチャの2以上を連結する第2のアパーチャをプラズマエッチングし；さらにe) 少なくとも部分的に硬化された該組成物を該2以上の第1のアパーチャから除去する工程を含む、電子デバイスを製造する方法を提供する。そのようなデュアルダマシンプロセスにおいては、プロセスは、アパーチャ充填用組成物の表面上に反射防止コーティングを堆積させる工程をさらに含むことが好ましく、該反射防止コーティングの表面上にフォトリソストを堆積させることがより好ましい。次いで、フォトリソストは、エッチングの前に化学放射線を用いて露光される。そのようなプロセスにおいては、アパーチャ充填用組成物と基体のプラズマエッチング速度が、実質的に適合していることがさらに好ましい。

【0037】本発明のアパーチャ充填物質があまりに耐プラズマエッチング性である、すなわち、誘電体層のようなアパーチャを有する物質よりもゆっくりとエッチングされる場合には、トレんチをエッチングする間に問題が起こる。図3はそのような場合に関するものであり、アパーチャを有する物質20がエッチングされ、トレんチ22を形成する場合に、除去するのが困難な「フェンス(fence)」またはオルガノメタリック(organo-metallic)ポリマー残留物24が、アパーチャ充填物質26に隣接して生じる。そのようなフェンス24は、図4に示されることができると、デュアルダマシンプロセスの銅28での金属化の後に残留する場合がある。

【0038】アパーチャ充填物質のプラズマエッチング速度を、基体のアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度に実質的に適合させることにより、そのようなフェンスの形成が低減されるか、または除去される。本発明のアパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度は、該組成物における芳香族基の非芳香族基に対する比率を調節することにより調節されることができる。例えば、物質中の芳香族基の含量を低減させることにより、該物質のプラズマエッチング速度は増加する。よって、アパーチャ充填物質のプラズマエッチング速度がより高いことを要求するような適用のためには、組成物中の芳香族基の含量が低減されること、例えば、架橋可能なポリマーまたは架橋剤における芳香族基の量を低減することが好ましい。芳香族化合物含量のそのような低減は、脂肪族化合物を芳香族化合物の代わりに用いること

によって、容易に達成されることができる。よって、芳香族モノマーを脂肪族モノマーで置き換えることにより、組成物のプラズマエッチング速度が増加する。例えば、デュアルダマシンプロセスを用いた半導体の製造においては、アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度が、誘電体層をはじめとするアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度に実質的に適合することが好ましい。「実質的に適合したプラズマエッチング速度」とは、アパーチャを有する物質のプラズマエッチング速度が、アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度よりも、約1から2倍大きい耐エッチング性であることを意味する。本発明のアパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度は、アパーチャを有する物質のプラズマエッチング速度の1～2倍であるのが好ましい。アパーチャ充填用組成物とアパーチャを有する層のプラズマエッチング速度を実質的に適合させる場合、アパーチャ充填用組成物における架橋可能なポリマーの芳香族基の含量が低く、例えば、約10重量%未満、好ましくは約5重量%未満、より好ましくは実質的に芳香族基を含まないことが好ましい。

【0039】よって、本発明は、層内にアパーチャを有する基体の表面上に、約8000以下の重量平均分子量および少なくとも1.5の $M_w/M_n$ 値を有する架橋可能なポリマーの1以上、酸触媒の1以上、架橋剤の1以上並びに溶媒の1以上を含むアパーチャ充填用組成物であって、該架橋可能なポリマーは重合単位として少なくとも1つのヒドロキシル基を有するモノマーを含み、該ヒドロキシル基は該架橋可能なポリマーの少なくとも約3重量%であり、該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは重合単位として芳香族モノマーを含み、さらに該架橋可能なポリマーおよび該架橋剤の少なくとも1つは、重合単位として脂肪族モノマーを含む、前記アパーチャ充填用組成物を堆積させる工程；および基体を、該組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な温度で加熱する工程を含み；該アパーチャ充填用組成物のプラズマエッチング速度と、該アパーチャを有する層のプラズマエッチング速度とが実質的に適合している、電子デバイスの製造におけるアパーチャのボトムを保護する方法を提供する。

【0040】また、本発明に従って、層内に1以上のアパーチャを有する基体であって、該1以上のアパーチャが、架橋されたポリマーを含むアパーチャ充填用組成物を含み、該架橋されたポリマーのエッチング速度とアパーチャを有する層のエッチング速度とが実質的に適合している前記基体が提供される。本発明は、半導体の製造に関して記載されているが、本発明は広範囲の適用物において使用されることができるものと認識される。本発明は、基体の包括的な平坦化に有用であることも認識される。次の実施例は、本発明のさらなる種々の態様を例示することを意図するものであり、如何なる態様におい

ても本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

#### 【0041】実施例1

アパーチャ充填用配合物が、メタクレゾール-パラクレゾール-2, 5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー (30%固形分のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液を21.118g、 $M_n$  800、 $M_w$  2500g/mol、 $T_g$  83℃)、バラートルエンスルホン酸モノハイドレート (PGMEA中の5.02%溶液、1.125g、固形分0.5重量%)、架橋剤として、テトラメトキシグリコールウリル (0.748g、固形分15%)、表面活性レベリング剤としてFC430 (3M社より入手可能) (PGMEA中1%) 0.337g、固形分0.05%)、ジメチルアジベート (総固形分5%であるが、固形分の計算には含まれない) 0.323g) およびPGMEA 26.32g (26.321g) を混合することにより調製された。これにより、固形分15%で、50gのサンプルを調製した。配合物は、物質を溶解するのに十分な期間ロールされ、使用前に、0.2ミクロンのポリ (テトラフルオロエチレン) (PTFE) フィルターを通してろ過された。

【0042】この溶液は、3000rpmで、ベーク後に、名目上3000Åのフィルム厚を生じさせるようにデザインされた。該溶液は手動で、約1μmの深さの種々のサイズのバイアを有するようにパターン付けされたウエハー上に適用された。次いで、ウエハーは3000rpmで回転され、続いて、まず90℃で60秒間、次いで、205℃で60秒間加熱された。250nmの同じサイズを有するが、領域中で異なる密度またはピッチで隔てられたバイアが走査型電子顕微鏡 (SEM) で評価された。図5は、1:1のピッチを有する充填されたバイアのSEMである。図6は1:3のピッチを有する充填されたバイアのSEMである。図7は1:6のピッチを有する、(隔離された) 充填されたバイアである。これらのデータは、該配合物が優れたギャップ充填特性を有し、評価される構造物について、幾分オーバーフィル (overfill)、すなわちオーバーコートして、バイアを完全に充填したことを示す。

#### 【0043】実施例2

バラートルエンスルホン酸が、熱酸発生剤としての、0.479gのブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸 (King Industries, Norwalk, Connecticutから入手可能なNacure 5225) のイソプロパノール中の25%固形分溶液で置き換えられ、さらに他の成分の重量が変えられたことを除き、実施例1の方法が繰り返された。用いられた配合物は以下の通りである：メタクレゾール-パラクレゾール-2, 5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー (PGMEA中の30%固形分溶液、3

3.581g)、ブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸(イソプロパノール中の25%固形分溶液、0.479g、固形分1%)、テトラメトキシグリコールウリル(1.800g、固形分15%)、レベリング剤として、FC430(PGMEA中の1%溶液、0.603g、固形分0.005%)、ジメチルアジペート(0.528g、固形分5%、固形分の算出には含まない)、および残部はPGMEAである。

#### 【0044】実施例3

テトラメトキシグリコールウリル架橋剤が、テトラブトキシグリコールウリルで置換されたことを除き、実施例2の方法が繰り返された。よって、配合物は以下の通りであった：メタークレゾール-パラークレゾール-2、5-ジメトキシフェノールノボラックポリマー(PGMEA中の30%固形分溶液、301.268g、固形分75.95%)、ブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸(イソプロパノール中の25%固形分溶液、9.520g、固形分2%)、テトラブトキシグリコールウリル(26.180g、固形分22%)、FC430(PGMEA中の1%溶液、5.950g、固形分0.005%)、ジメチルアジペート(5.950g、固形分5%、固形分の算出には含まない)、および322.512gのPGMEAである。これにより、固形分17%で、700gのサンプルを調製した。サンプルは固形分10%未満に希釈され、1μmの深さのバイアを有するウェハー上にスピコートされた(3000rpm)。次いで、ウェハーは205℃で60秒間加熱された。より低い固形分含量のために、隔離されたバイアは実質的に充填されたが、密な構造の領域におけるバイア

は部分的に充填された。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、オーバーコーティングで完全に充填されたバイアの断面図である。

【図2】 図2は、部分的に充填されたバイアの断面図である。

【図3】 図3は、デュアルダマシンプロセスにおいて形成されるトレンチの断面図である。

【図4】 図4は、金属化されたトレンチの断面図である。

【図5】 図5は、本発明の組成物で充填された1:1のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】 図6は、本発明の組成物で充填された1:3のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】 図7は、本発明の組成物で充填された1:6のピッチを有するバイアの走査型電子顕微鏡写真である。

#### 【符号の説明】

- 10 アパーチャを有する層
- 12 バイア
- 14 組成物
- 16 基体
- 20 アパーチャを有する物質
- 22 トレンチ
- 24 フェンス
- 26 アパーチャ充填物質
- 28 デュアルダマシン構造の銅

【図1】

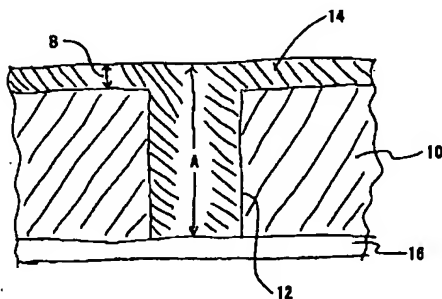


図 1

【図2】

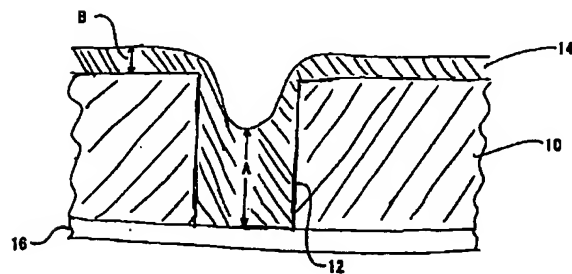


図 2

【図3】

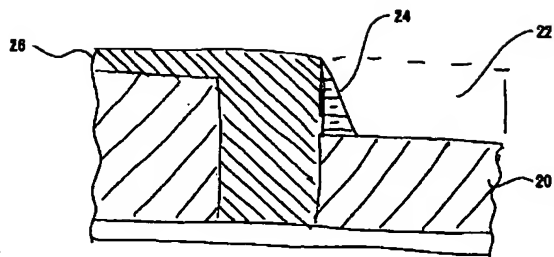


図3

【図4】

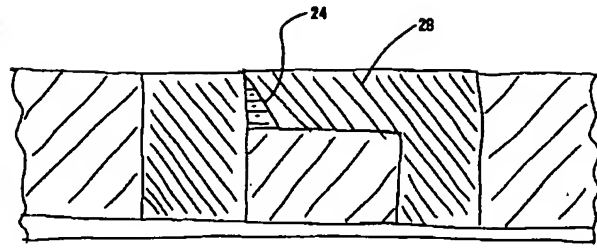


図4

【図5】

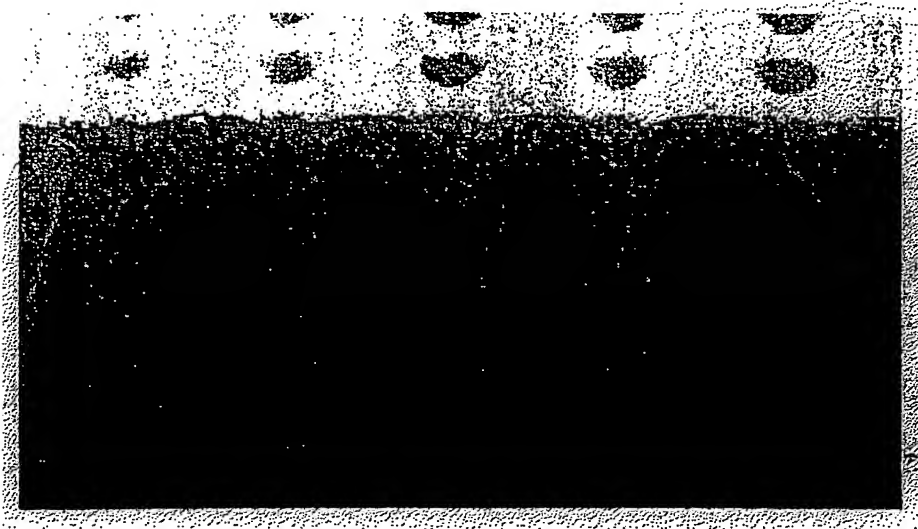


図5



【図6】

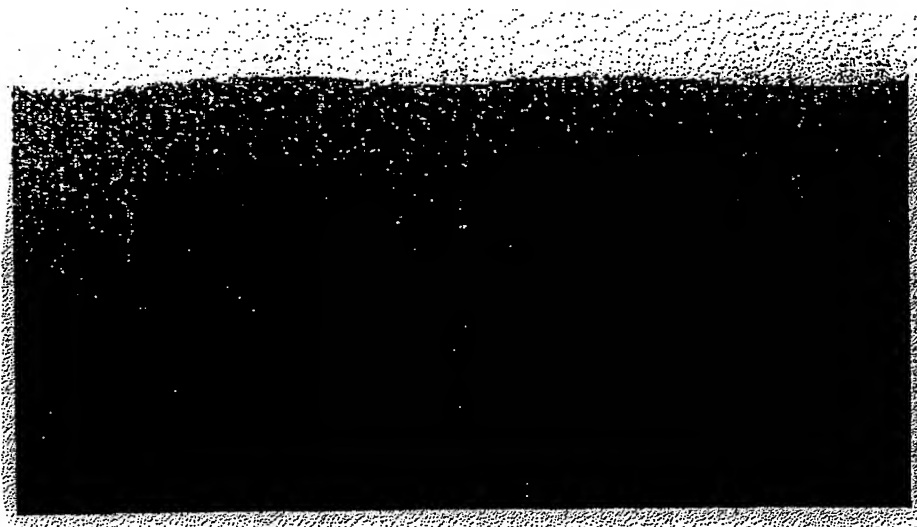


図 6

【図7】



図 7

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 09 D 161/08  
201/00  
G 03 F 7/11

識別記号  
  
502

F I  
C 09 D 161/08  
201/00  
G 03 F 7/11

キーワード(参考)

502

(71)出願人	596156668 455 Forest Street, Ma rlborough, MA 01752 U. S. A	Fターム(参考)	2H025 AA09 AA13 AA18 AB15 AB16 DA34 DA40 EA01 4J002 AA051 CC011 CC031 CC051 EC019 ED019 EF048 EH009 EH047 EP018 ET008 EU018 EU028 EU048 EU078 EU118 EV216 EV256 FD147 FD150 GP03 HA03 4J038 DB071 FA012 FA042 FA082 FA092 FA102 FA122 FA142 FA162 GA03 GA06 GA08 GA09 GA12 JA59 JA61 KA03 KA10 MA14 NA19 PB09 PB11
(72)発明者	ピーター・トレフォナス, ザサード アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053, メッドウェイ, サマーヒル・ロード・40		
(72)発明者	エドワード・ケイ・パベルチェク アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775, ストー, オールド・ボルトン・ロード・ 102		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**